

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 60 430 A 1**

(61) Int. Cl. 7:
B 01 D 53/86
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20

(21) Aktenzeichen: 199 60 430.4
(22) Anmeldetag: 15. 12. 1999
(43) Offenlegungstag: 5. 7. 2001

(71) Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:
Bögner, Walter, Dipl.-Ing., 71686 Remseck, DE;
Günther, Josef, Dipl.-Ing., 71563 Affalterbach, DE;
Holzt, Hans-Peter, Dipl.-Ing., 73733 Esslingen, DE;
Krutzsch, Bernd, Dr., 73770 Denkendorf, DE;
Renftlen, Stefan, 73054 Eisingen, DE; Schön,
Christof, Dr., 73630 Remshalden, DE; Voigtländer,
Dirk, Dr., 70825 Korntal-Münchingen, DE; Weibel,
Michel, Dr., 70619 Stuttgart, DE; Wenninger, Günter,
Dipl.-Ing., 70599 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Abgasreinigungsanlage mit Stickoxid-Speicherkatalysator und Schwefeloxid-Falle und Betriebsverfahren hierfür

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage, die einen NO_x-Adsorptionsspeicher und eine SO_x-Falle umfaßt, wobei in Normalbetriebsphasen das zu reinigende Abgas zuerst über die SO_x-Falle und dann über den NO_x-Adsorptionsspeicher geleitet wird und die Normalbetriebsphasen von Zeit zu Zeit durch Desulfatisierungsphasen zur Desulfatisierung der SO_x-Falle unterbrochen werden, sowie auf eine dergestalt betreibbare Abgasreinigungsanlage. Erfindungsgemäß sind Mittel zur Steuerung der Strömungsrichtung des Abgastromes wahlweise zuerst über die SO_x-Falle und dann über den NO_x-Adsorptionsspeicher oder zuerst über den NO_x-Adsorptionsspeicher und dann über die SO_x-Falle vorgesehen, so daß das Abgas während der Desulfatisierungsphasen zuerst über den NO_x-Adsorptionsspeicher und dann über die SO_x-Falle geleitet werden kann.

Verwendung z. B. zur Abgasreinigung bei Otto- und Dieselmotoren von Kraftfahrzeugen.

DE 199 60 430 A 1

DE 199 60 430 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage, die einen Stickoxid-Adsorptionsspeicher und eine Schwefeloxid-Falle umfaßt, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie auf eine nach diesem Verfahren betreibbare Abgasreinigungsanlage.

Abgasreinigungsanlagen mit einem Stickoxid(NO_x)-Adsorptionsspeicher, wie einem NO_x -Adsorberkatalysator, werden insbesondere in Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotor eingesetzt, um den Stickoxidausstoß des Verbrennungsmotors zu minimieren. Dazu wird bekanntermaßen in Betriebsphasen mit ungünstigen Stickoxidreduktionsbedingungen, wie im Magerbetrieb, Stickoxid im NO_x -Speicher durch einen Adsorptionsvorgang zwischengespeichert, das dann in einer hierfür geeigneten späteren Reduktionsbetriebsphase, wie im Fettbetrieb, wieder zu Stickstoff umgewandelt werden kann. Unter Mager- bzw. Fettbetrieb ist hierbei wie üblich ein Betrieb mit sauerstoffreicher bzw. sauerstoffärmer Abgaszusammensetzung zu verstehen, z. B. bewirkt durch einen Motorbetrieb mit magerem bzw. fettem Motorluftverhältnis, d. h. oberhalb bzw. unterhalb des stöchiometrischen Wertes liegendem Luf/Kraftstoff-Verhältnis des im Motor verbrannten Luf/Kraftstoff-Gemischs.

Mit der SO_x -Falle wird einer Schwefelvergiftung des NO_x -Adsorbers vorgebeugt. Diese ist dadurch bedingt, daß besonders im Magerbetrieb des Motors aufgrund von Schwefel, der in üblichen Kraftstoffen und Motorölen enthalten ist, Schwefeldioxid im Abgas vorhanden ist, das durch Sulfatbildung vom NO_x -Adsorber aufgenommen wird, was dessen NO_x -Speicherkapazität verringert. Die SO_x -Falle verhindert dies, indem sie die Schwefeloxide vor Erreichen des NO_x -Adsorptionsspeichers abfangt. Spätestens wenn ihre SO_x -Speicherkapazität erschöpft ist, wird sie einer Desulfatisierung unterzogen. Zur Erzielung einer effektiven Desulfatisierung ist es bekannt, erhöhte Abgastemperaturen von z. B. über 600°C und ein fettes, d. h. unterhalb des stöchiometrischen Wertes liegendes Abgasluftverhältnis einzustellen.

In der nicht vorveröffentlichten, älteren deutschen Patentanmeldung 199 22 962 wird ein weiteres spezielles Verfahren zur periodischen Desulfatisierung eines Stickoxid- oder Schwefeloxidsspeichers einer Abgasreinigungsanlage unter Verwendung von Sekundärluftzuführmitteln beschrieben. Bei diesem Verfahren wird die Abgasreinigungsanlage während eines Teils der Desulfatisierungsperiode so betrieben, daß nach Erreichen einer vorgebbaren Desulfatisierungs temperatur das Speicherluftverhältnis, d. h. das Luftverhältnis des dem zu desulfatisierenden Speicher zugeführten Abgases, durch entsprechende Änderung der zugeführten Sekundärluftmenge zwischen einer oxidierenden Atmosphäre einerseits und einer reduzierenden Atmosphäre andererseits oszillierend umgeschaltet wird.

In der Patentschrift DE 197 47 222 C1 wird ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage beschrieben, bei dem nach Bedarf von Zeit zu Zeit ein NO_x -Speicherkatalysator desulfatisiert, d. h. von eingelagertem Sulfat befreit wird. Die Abgasreinigungsanlage umfaßt Sekundärluftzuführmittel mit einer Sekundärluftleitung und einer Sekundärluftpumpe, die z. B. von einem Motorsteuergerät ansteuerbar ist.

Problematisch ist bei der herkömmlichen periodischen Regeneration der SO_x -Falle, daß der nachfolgende NO_x -Speicherkatalysator mit den aus der SO_x -Falle freigesetzten Schwefelkomponenten belastet wird, was in ungünstigen Fällen zu einer teilweisen Blockierung von dessen NO_x -Speicherfähigkeit durch Sulfatanlagerung führen kann. Die DE 198 02 631 A1 offenbart eine gattungsgemäße Abgas-

reinigungsanlage, bei der dieser Problematik dadurch begegnet wird, daß in dem Abgasstrang ein den NO_x -Speicherkatalysator umgehender Bypass vorgesehen ist, über den das Abgas während einer jeweiligen Desulfatisierung des SO_x -Speicherkatalysators am NO_x -Speicherkatalysator vorbeigeleitet wird.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage und eines Betriebsverfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, die mit möglichst wenig Aufwand eine Desulfatisierung der SO_x -Falle ermöglichen, ohne daß die Gefahr einer Schwefelvergiftung des Stickoxid-Speicherkatalysators besteht.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Betriebsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 3.

Beim Verfahren nach Anspruch 1 wird die Abgasströmungsrichtung während der Desulfatisierungsphasen anders gewählt als während der Normalbetriebsphasen. Während der Normalbetriebsphasen wird das zu reinigende Abgas wie üblich zuerst über die SO_x -Falle und dann über den NO_x -Adsorptionsspeicher geleitet. Die im Stickoxid-Adsorptionsspeicher unerwünschten Schwefeloxidbestandteile des Abgases bleiben in der SO_x -Falle gefangen, sofern die Speicherkapazität der SO_x -Falle noch nicht erschöpft ist und noch kein Sättigungsverhalten auftritt. Wenn die Desulfatisierungsphase gewählt wird, wird die Abgasströmung so umgestellt, daß sie die beiden Abgasreinigungskomponenten SO_x -Falle und NO_x -Adsorptionsspeicher in umgekehrter Richtung durchströmt, d. h. zuerst über den NO_x -Adsorptionsspeicher und dann über die SO_x -Falle geleitet wird. Dies verhindert während der Desulfatisierung der SO_x -Falle eine Belastung des NO_x -Adsorptionsspeichers mit freigesetzten Schwefelverbindungen.

Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Verfahren wird Sekundärluft während der Desulfatisierungsphase stromabwärts der SO_x -Falle in das Abgas eingespeist. Die Sekundärluft wird dazu benutzt, unerwünschte, in der SO_x -Falle freigesetzte Schwefelverbindungen, wie H_2S und COS , zu oxidiern, wozu der SO_x -Falle ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet ist.

Anspruch 3 charakterisiert eine Abgasreinigungsanlage, die mit einer SO_x -Falle und einem NO_x -Adsorptionsspeicher ausgestattet und erfindungsgemäß betreibbar ist. Dazu weist sie Mittel zur Umkehrung der Abgasströmungsrichtung derart auf, daß der Abgasstrom wahlweise zuerst durch die SO_x -Falle und dann durch den NO_x -Adsorptionsspeicher oder umgekehrt zuerst durch letzteren und dann durch die SO_x -Falle geleitet werden kann.

Eine Ausgestaltung der Abgasreinigungsanlage gemäß Anspruch 4 sieht als weitere Komponenten einen Oxidationskatalysator und Sekundärluftzuführmittel derart vor, daß sie sich zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 eignet.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen veranschaulicht. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Abgasreinigungsanlage in einer Normalbetriebsphase und

Fig. 2 die Abgasreinigungsanlage von Fig. 1 in einer Desulfatisierungsbetriebsphase.

Die Fig. 1 und 2 zeigen schematisch einen hier interessierenden Teil einer Abgasreinigungsanlage mit einer SO_x -Falle 1, auch als SO_x -Speicherkatalysator bezeichnet, und einem katalytisch wirksamen Stickoxidadsorber, d. h. einem NO_x -Speicherkatalysator 2. Im gezeigten Beispiel befinden sich die SO_x -Falle 1 und der NO_x -Speicherkatalysator 2 seriell geschaltet in einem gemeinsamen Gehäuse 3, das in einem zugehörigen Abschnitt 4 eines Abgasstrangs angeordnet ist.

net ist, der das zu reinigende Abgas 5 führt. Alternativ können die beiden Abgasreinigungskomponenten 1, 2 in getrennten Gehäusen seriell im Abgasstrangabschnitt 4 angeordnet sein.

Charakteristischerweise weist die gezeigte Abgasreinigungsanlage Mittel zur Umkehrung der Strömungsrichtung des durch den Abgasstrangabschnitt 4, in welchem die SO_x-Falle 1 und der NO_x-Speicherkatalysator 2 angeordnet sind, strömenden Abgases auf. Diese Mittel beinhalten eine Verzweigungsstelle 6, in welcher die beiden Anschlüsse des die SO_x-Falle 1 und den NO_x-Speicherkatalysator 2 enthaltenden Abgasstrangabschnitts 4 mit einer Abgaszuführleitung 7 und einer Abgasabführleitung 8 zusammentreffen. In der Verzweigungsstelle 6 befindet sich eine steuerbare Klappe 9, die zwischen einer in Fig. 1 gezeigten Normalbetriebs-Position und einer in Fig. 2 gezeigten Desulfatisierungs-Position umschaltbar ist.

In der Normalbetriebs-Position gemäß Fig. 1 leitet die Klappe 9 das über die Zuführleitung 7 zugeführte Abgas in den in Fig. 1 linken Teil des Abgasstrangabschnitts 4, so daß es dort zuerst über die SO_x-Falle 1 und dann über den NO_x-Speicherkatalysator 2 strömt, von wo es zur Verzweigungsstelle 6 zurückkehrt und durch die Strömungsleitwirkung der Klappe 9 in die Abführleitung 8 geleitet wird. In ihrer in Fig. 2 gezeigten Stellung leitete die Klappe 9 hingegen das zugeführte Abgas in den rechten Teil des die beiden Abgasreinigungskomponenten 1, 2 enthaltenden Abgasstrangabschnitts 4, so daß das Abgas zuerst über den NO_x-Speicherkatalysator 2 und dann über die SO_x-Falle 1 strömt, von wo es zur Verzweigungsstelle 6 zurückkehrt und wiederum unter der Wirkung der Klappe 9 in die Abführleitung 8 geleitet wird.

Alternativ zu der Klappe 9 kann jedes andere herkömmliche Strömungsleitmittel verwendet werden, das zwischen zwei Stellungen umsteuerbar ist, um in der einen Stellung das Abgas in der einen Richtung und in der anderen Stellung in der anderen Richtung durch den die SO_x-Falle 1 und den NO_x-Speicherkatalysator 2 enthaltenden Abgasstrangabschnitt 4 zu leiten, z. B. ein entsprechenden Vier-Wege-Ventil oder ein geeignetes Schieber- bzw. Öffnerelement. Weiter versteht sich, daß zusätzlich zu den vorliegend gezeigten Abgasreinigungskomponenten je nach Bedarf weitere abgasreinigende Komponenten, insbesondere weitere Katalysatorkörper, vorgesehen sein können, z. B. ein Dreiwegekatalysator oder ein Stickoxidreduktionskatalysator in der Abgasabführleitung 8. Die dargestellt aufgebaute Abgasreinigungsanlage, die insbesondere zur Abgasreinigung bei einem Otto- oder Dieselmotor eines Kraftfahrzeuges geeignet ist, ermöglicht folgende vorteilhafte Betriebsweise.

Während sogenannten Normalbetriebsphasen wird die Klappe 9 in ihre Normalbetriebs-Position von Fig. 1 gesteuert. Das zu reinigende Abgas 5 erreicht dann zuerst die SO_x-Falle 1, welche im Abgas gegebenenfalls enthaltene Schwefelverbindungen adsorptiv aufnimmt, wonach das von Schwefel befreite Abgas dem NO_x-Speicherkatalysator 2 zugeführt wird. Die Funktion des NO_x-Speicherkatalysators 2 unterscheidet sich dann danach, ob er während der Normalbetriebsphase gerade im Adsorptionsbetrieb oder im Desorptionsbetrieb gefahren wird. Im Adsorptionsbetrieb nimmt der NO_x-Speicherkatalysator 2 im Abgas enthaltene Stickoxide adsorptiv auf, während er im Desorptionsbetrieb die adsorptiv zwischengespeicherten Stickoxide wieder freigibt, die dann zu Stickstoff reduziert werden, wozu der NO_x-Speicherkatalysator 2 gleichzeitig als Stickoxidreduktionskatalysator wirken oder ihm ein solcher als separater Katalysatorkörper nachgeschaltet sein kann, wie dem Fachmann geläufig. Bekanntermaßen wird der NO_x-Speicherkatalysator 2 vorzugsweise möglichst lange im Adsorptionsbetrieb

gefahren, in der das Abgas eine magere Zusammensetzung haben kann, bis der NO_x-Speicherkatalysator 2 einen bestimmten Beladungsgrad erreicht hat, wonach er in einer kurzzeitigen Desorptionsphase wieder von den eingelagerten Stickoxiden befreit wird. Der Desorptionsvorgang beinhaltet bekanntermaßen meist das Einstellen einer fetten Abgaszusammensetzung, z. B. durch entsprechende Umstellung des Luft/Kraftstoff-Gemisches, das von der abgaserzeugenden Verbrennungseinrichtung verbrannt wird, und/oder durch Einspritzung eines Reduktionsmittels, wie Ammoniak, in das Abgas stromaufwärts des NO_x-Speicherkatalysators 2.

Im geschilderten Normalbetrieb ist somit die SO_x-Falle 1 stromaufwärts des NO_x-Speicherkatalysators 2 positioniert und verhindert eine Schwefelvergiftung des letzteren. Wenn nach längerer Normalbetriebsdauer die SO_x-Falle 1 einen bestimmten Sättigungsgrad erreicht hat, wird der Normalbetrieb von einer sogenannten Desulfatisierungsphase unterbrochen. Dazu wird die Klappe 9 in ihre Desulfatisierungsposition von Fig. 2 umgesteuert, mit der Folge, daß nun das ankommende Abgas zuerst über den NO_x-Speicherkatalysator 2 und dann erst in die SO_x-Falle 1 geleitet wird. Außerdem werden die üblichen Desulfatisierungsbedingungen eingestellt, was z. B. Zusammensetzung und Temperatur des Abgasstroms betrifft. Sollte sich im NO_x-Speicherkatalysator 2 trotz der SO_x-Falle 1 etwas Schwefel eingelagert haben, wird dieser während des Desulfatisierungsvorgangs freigesetzt. Im übrigen bewirkt der Desulfatisierungsvorgang eine Freisetzung des in Sulfatform in der SO_x-Falle 1 eingelagerten Schwefels, so daß diese ihre Schwefelaufnahmefähigkeit wiedergewinnt.

Durch die Strömungsumkehr des Abgases im Abgasstrangabschnitt 4 während der Desulfatisierung im Vergleich zur Abgasströmungsrichtung im Normalbetrieb wird erreicht, daß das Abgas, welches die SO_x-Falle 1 während des Desulfatisierungsvorgangs verläßt und mit dem freigesetzten Schwefel bzw. entsprechenden Schwefelverbindungen belastet ist, nicht in den NO_x-Speicherkatalysator 2 gelangt. Auf diese Weise wird verhindert, daß sich während der Desulfatisierung der SO_x-Falle 1 dort freigesetzter Schwefel in dem NO_x-Speicherkatalysator 2 einlagern kann.

Da eine Emmision der beim Desulfatisieren der SO_x-Falle 1 in das Abgas gelangenden Schwefelverbindungen, wie H₂S und/oder COS, an die Umgebung im allgemeinen unerwünscht ist, kann als eine Abhilfemöglichkeit ein Oxidationskatalysator 10 vorgesehen sein, der in Desulfatisierungs-Abgasströmungsrichtung hinter der SO_x-Falle 1 noch im selben Abgasstrangabschnitt 4, wie in Fig. 2 gestrichelt angedeutet, oder in der anschließenden Abgasabführleitung 8 angeordnet ist. Um die störenden Schwefelverbindungen im Oxidationskatalysator 10 trotz der für die Desulfatisierung der SO_x-Falle 1 im allgemeinen fett gewählten Zusammensetzung des zugeführten Abgases im Oxidationskatalysator 10 optimal umsetzen zu können, sind für diesen Fall zusätzlich Sekundärluftzufuhrmittel 11 herkömmlicher Art vorgesehen, wie in Fig. 2 schematisch gestrichelt wiedergegeben. Die Sekundärluftzufuhrmittel 11 speisen Luft an einer zwischen der SO_x-Falle 1 und dem Oxidationskatalysator 10 gelegenen Sekundärlufteinlaßstelle 12 in den Abgasstrangabschnitt 4 während eines jeweiligen Desulfatisierungsvorgangs ein. Dadurch wird dem zum Oxidationskatalysator 10 strömenden Abgas ausreichend Sauerstoff zur Umsetzung der freigesetzten Schwefelverbindungen beigemischt.

Es versteht sich, daß zur Steuerung des Betriebs der Abgasreinigungsanlage eine entsprechend ausgelegte, nicht gezeigte Steuereinheit vorgesehen ist, die beispielsweise gleichzeitig zur Steuerung der das Abgas erzeugenden Ver-

brennungseinrichtung dienen kann, was dem Fachmann an sich geläufig ist und daher keiner näheren Erläuterung bedarf.

Aus der obigen Erläuterung eines vorteilhaften Beispiels wird deutlich, daß sich das erfundungsgemäße Betriebsverfahren und die erfundungsgemäße Abgasreinigungsanlage zur Reinigung von Abgasen nicht nur eines Kraftfahrzeugmotors, sondern auch einer stationären Verbrennungseinrichtung eignen, wobei die Abgasreinigung einen periodischen Adsorptions- und Desorptionsbetrieb eines NO_x-Adsorptionsspeichers, einen Schutz des NO_x-Adsorptionsspeichers vor Schwefelvergiftung durch eine zugeordnete SO_x-Falle und eine periodische Desulfatisierung der letzten ohne Belastung des NO_x-Adsorptionsspeichers mit freigesetzten Schwefelverbindungen ermöglicht. 15

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage, die einen NO_x-Adsorptionsspeicher und eine 20 SO_x-Falle umfaßt, bei dem
 - in Normalbetriebsphasen das zu reinigende Abgas zuerst über die SO_x-Falle und dann über den NO_x-Adsorptionsspeicher geleitet wird und die Normalbetriebsphasen von Zeit zu Zeit durch Desulfatisierungsphasen zur Desulfatisierung der SO_x-Falle unterbrochen werden,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 - das Abgas während der Desulfatisierungsphasen zuerst über den NO_x-Adsorptionsspeicher und 30 dann über die SO_x-Falle geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß während der Desulfatisierungsphasen Sekundär Luft zum Abgasstrom abwärts der SO_x-Falle eingespeist und das mit Sekundär Luft angereicherte Abgas 35 einem Oxidationskatalysator zugeführt wird.
3. Abgasreinigungsanlage, insbesondere für einen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotor, mit
 - einer SO_x-Falle (1) und
 - einem NO_x-Adsorptionsspeicher (2), der seriell 40 zur SO_x-Falle in einem Abgasstrang angeordnet ist,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 - Mittel zur Steuerung der Strömungsrichtung des Abgasstromes wahlweise zuerst über die SO_x- 45 Falle (1) und dann über den NO_x-Adsorptionsspeicher (2) oder zuerst über den NO_x-Adsorptionsspeicher und dann über die SO_x-Falle vorgesehen sind.
4. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 3, weiter 50 gekennzeichnet durch
 - einen Oxidationskatalysator (10) im Abgasstrang auf der dem NO_x-Adsorptionsspeicher (2) gegenüberliegenden Seite der SO_x-Falle (1) und
 - Sekundär Luftzufuhrmittel (11) mit einer zwischen der SO_x-Falle und dem Oxidationskatalysator in den Abgasstrang mündenden Sekundär Lufteinlaßstelle (12).

Fig. 1

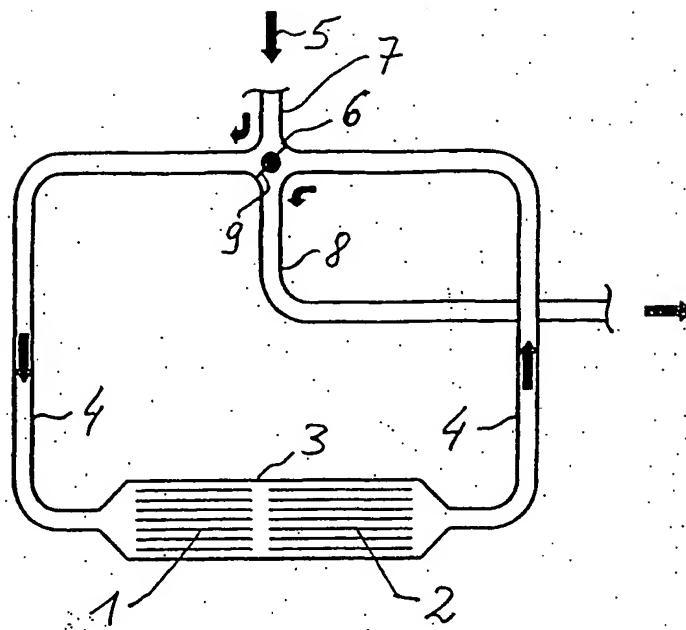


Fig. 2

